

Rec'd PCT/PTO 24 MAR 2005

PCT/JP03/12183

10/529172

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.09.03 #2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月 3日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-291187  
[ST. 10/C]: [JP2002-291187]

出 願 人  
Applicant(s): 住友特殊金属株式会社

REC'D 13 NOV 2003

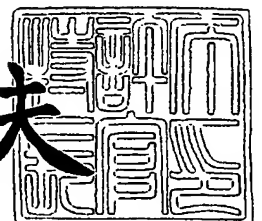
WIPO PC

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 SS02162A

【提出日】 平成14年10月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 23/50

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市南吹田 2 丁目 1 9 番 1 号 住友特殊金属株式会社 吹田製作所内

【氏名】 近藤 益雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市南吹田 2 丁目 1 9 番 1 号 住友特殊金属株式会社 吹田製作所内

【氏名】 菊井 文秋

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101683

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥田 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082969

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908800

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 はんだ被覆ボールの製造方法、およびはんだ被覆ボール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ボール状のコアを用意する工程と、

前記コアを包囲するように S n および A g を含むはんだ層を形成する工程とを包含し、

前記はんだ層を形成する工程は、

トリス（3－ヒドロキシプロピル）フォスフィン 1 0 ～ 2 5 g / l、有機スルホン酸 S n 1 5 ～ 2 5 g / l、有機スルホン酸 A g 0. 3 ～ 1. 5 g / l、有機スルホン酸 5 0 ～ 1 0 0 g / l、およびアンモニアを含むめっき液を用いて電解めっき法により、S n と A g との合金を含む第 1 のはんだ層を形成する工程を含み、

前記第 1 のはんだ層の A g の質量百分率が 0. 5 % 以上 2. 5 % 以下である、はんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 2】 前記めっき液は、チオ尿素 3 ～ 1 2 g / l をさらに含む、請求項 1 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 3】 前記はんだ層を形成する工程は、さらに、A g を含む第 2 のはんだ層を形成する工程を含む、請求項 1 または 2 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 4】 前記第 2 のはんだ層は、電解めっき法、蒸着法またはコロイド法によって形成される、請求項 3 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 5】 前記第 2 のはんだ層は電解めっき法によって形成され、かつ厚さが 0. 5  $\mu$  m 以下である、請求項 4 に記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 6】 前記はんだ層の A g の質量百分率が 3. 0 % 以上 4. 0 % 以下である、請求項 3 から 5 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 のはんだ層は、厚さが 3  $\mu$  m 以上 5 0  $\mu$  m 以下である、請求項 1 から 6 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 8】 前記コアは C u、A l、または樹脂で形成されている、請求項 1 から 7 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 9】 前記はんだ層の A g の質量百分率が 3. 5 % である、請求項 3 から 8 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 1 0】 前記コアは、直径が 0. 0 5 mm 以上 1 mm 以下である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載のはんだ被覆ボールの製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載の方法で製造された、はんだ被覆ボール。

【請求項 1 2】 ボール状のコアと、  
前記コアを包囲するように設けられた S n および A g を含むはんだ層とを有するはんだ被覆ボールであって、

前記はんだ層は、S n と A g との合金から形成された第 1 のはんだ層を含み、  
前記第 1 のはんだ層の A g の質量百分率が 0. 5 % 以上 2. 5 % 以下であり、  
かつ、前記はんだ層に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で  $100 \mu\text{l/g}$  以下である、はんだ被覆ボール。

【請求項 1 3】 前記はんだ層は、前記第 1 のはんだ層を包囲するように設けられた第 2 のはんだ層をさらに含み、

前記第 2 のはんだ層は A g を含み、厚さが  $0. 5 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 2 に記載のはんだ被覆ボール。

【請求項 1 4】 前記はんだ層の A g の質量百分率が、3. 0 % 以上 4. 0 % 以下である、請求項 1 3 に記載のはんだ被覆ボール。

【請求項 1 5】 前記第 1 のはんだ層は、厚さが  $3 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 2 から 1 4 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

【請求項 1 6】 前記コアは C u、A l、または樹脂で形成されている、請求項 1 2 から 1 5 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

【請求項 1 7】 前記はんだ層の A g の質量百分率が 3. 5 % である、請求項 1 4 から 1 6 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

【請求項 1 8】 前記コアは、直径が 0. 0 5 mm 以上 1 mm 以下である、請求項 1 2 から 1 7 のいずれかに記載のはんだ被覆ボール。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、BGAなどの半導体装置の入出力端子等として用いられるはんだ被覆ボールおよびその製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

コンピュータ機器の高性能・小型化や情報ネットワーク機器の普及に伴い、それらに用いられるプリント基板も、より高密度実装化が要求されるようになった。従来、高密度表面実装部品は、部品周囲にリード端子を持つQFP (Quad Flatpack Package) などが多く用いられていたが、近年、比較的小型で、多ピン化が可能なBGA (Ball Grid Array) が用いられるようになってきている。また、水晶振動子と温度補償用のICとを積み重ねる際のスペーサ部材としての用途もある。

**【0003】**

BGA (Ball Grid Array) は、図2 (a) および (b) に示すように、LSIチップの下面に、インターポーザ62を介して、はんだ被覆ボール50が接合されたLSIパッケージである。はんだ被覆ボール50は、インターポーザ62の一方の面に格子配列状に配列されており、パッケージの入出力端子である。このはんだ被覆ボール50は、例えば直径が0.1～1.0mm程度の微小球であり、例えば金属からなる球の表面に、はんだ層が形成されて構成されている。

**【0004】**

電解めっき法により、鉛-錫系の材料を用いて上記はんだ層を形成した場合、はんだ被覆ボールを加熱溶融してインターポーザのパッドに接合すると、装着されたはんだ層の内部にボイド（空隙）が形成されるという問題がある。ボイドの発生により、インターポーザとはんだ被覆ボールとの間で接続不良または位置ずれが生じるため、BGAの信頼性の低下が問題になる。

**【0005】**

本願出願人は、上記ボイドの原因が、電解めっきによって形成されたはんだ層中に吸蔵される水素ガスにあり、この水素ガスの発生量を低減させることにより

、ボイドの発生を抑制できることを見出した。これに基づいて、本願出願人は、めっき液中の鉛および錫のイオン濃度と、電解めっきを行う際の電流密度とを制御することにより、はんだ層中に吸蔵される水素ガス量を低減させて、ボイドの発生を低減する方法を開示している（特許文献1）。

#### 【0006】

近年、鉛を含むはんだは、無鉛はんだ（Pbフリーはんだ）に置き換えられつつある。無鉛はんだとしては、例えばSn-Ag系はんだ、またはSn-Ag-Cu系はんだなどが用いられている。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平10-270836号公報（第2頁および3頁）

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

電解めっき方法を用いてSn-Ag系はんだ層を有するはんだ被覆ボールを製作し、これを加熱溶融すると、上述した鉛-錫系のはんだ層を有するはんだ被覆ボールの場合と同様にボイドが発生した。後述するように本発明者が検討した結果、このボイドは鉛-錫系とは異なり、水素ガス以外の要因によって発生しており、Sn-Ag系に特有の問題であることが分かった。

#### 【0009】

本発明は上記諸点に鑑みてなされたものであり、加熱溶融時におけるボイドの発生が抑制されたSn-Ag系はんだ層を有するはんだ被覆ボールの簡易な製造方法および、はんだ被覆ボールを提供することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のはんだ被覆ボールの製造方法は、ボール状のコアを用意する工程と、前記コアを包囲するようにSnおよびAgを含むはんだ層を形成する工程とを包含し、前記はんだ層を形成する工程は、トリス（3-ヒドロキシプロピル）フォスフィン10～25g/l、有機スルホン酸Sn15～25g/l、有機スルホン酸Ag0.3～1.5g/l、有機スルホン酸50～100g/l、および

アンモニアを含むめっき液を用いて電解めっき法により、S n と A g との合金を含む第 1 のはんだ層を形成する工程を含み、前記第 1 のはんだ層の A g の質量百分率が 0. 5 % 以上 2. 5 % 以下であり、これにより上記の課題が解決される。

【 0 0 1 1 】

前記めっき液は、チオ尿素 3 ～ 1 2 g / l をさらに含むことが好ましい。

【 0 0 1 2 】

前記はんだ層を形成する工程は、さらに、A g を含む第 2 のはんだ層を形成する工程を含んでもよい。

【 0 0 1 3 】

前記第 2 のはんだ層は、例えば電解めっき法、蒸着法またはコロイド法によって形成される。

【 0 0 1 4 】

前記第 2 のはんだ層は電解めっき法によって形成され、かつ厚さが 0. 5  $\mu$  m 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

前記はんだ層の A g の質量百分率が 3. 0 % 以上 4. 0 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

前記第 1 のはんだ層は、厚さが 3  $\mu$  m 以上 5 0  $\mu$  m 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

前記コアは、例えば C u 、 A l 、または樹脂で形成されている。

【 0 0 1 8 】

前記はんだ層の A g の質量百分率は、例えば 3. 5 % である。

【 0 0 1 9 】

前記コアは、直径が 0. 0 5 mm 以上 1 mm 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

はんだ被覆ボールは、上述の方法で製造されることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明のはんだ被覆ボールは、ボール状のコアと、前記コアを包囲するように設けられたS nおよびA gを含むはんだ層とを有するはんだ被覆ボールであって、前記はんだ層は、S nとA gとの合金から形成された第1のはんだ層を含み、前記第1のはんだ層のA gの質量百分率が0.5%以上2.5%以下であり、かつ、前記はんだ層に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で $100\mu\text{l/g}$ 以下であり、これにより、上記の課題が解決される。

#### 【0022】

前記はんだ層が、前記第1のはんだ層を包囲するように設けられた第2のはんだ層をさらに含む場合、前記第2のはんだ層はA gを含み、厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0023】

前記はんだ層のA gの質量百分率が、3.0%以上4.0%以下であることが好ましい。

#### 【0024】

前記第1のはんだ層は、厚さが $3\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0025】

前記コアは例えばC u、A l、または樹脂で形成されている。

#### 【0026】

前記はんだ層のA gの質量百分率は例えば3.5%である。

#### 【0027】

前記コアは、直径が $0.05\text{mm}$ 以上 $1\text{mm}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0028】

#### 【発明の実施の形態】

本願発明者らは、電解めっき法を用いて形成されたS n-A g系のはんだ層を備えるはんだ被覆ボールを加熱溶融した場合に発生するボイドの原因を証明するために、加熱溶融時にはんだ層から放出されるガスの分析を行った。この結果、放出ガスの主成分が水蒸気であることを見出した。本願発明者らは、この事実に基づいて以下に示す知見を得た。



## 【 0 0 2 9 】

放出ガスの主成分である水蒸気は、電解めっき法によってはんだ層を形成した際、はんだ層にトラップされた水分が、加熱溶融時に気化したものである。加熱溶融時に、水蒸気のはんだ層から放出され、その結果、ボイドが形成された。さらに、はんだ層に水分（加熱によって水蒸気を発生させる成分）がトラップされる原因は、主として、はんだ層に含まれる A g 成分にあり、例えば、電解めっき工程で A g の加水分解生成物（例えば A g ( O H ) ）が形成されたことによると考えられる。

## 【 0 0 3 0 】

上述した知見に基づいて、以下に説明する本発明に至った。

## 【 0 0 3 1 】

本発明のはんだ被覆ボールは、ボール状のコアと、コアを包囲するように設けられた、S n および A g を含むはんだ層とを有しており、はんだ層に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で  $100 \mu l / g$  以下であるように制御されている。

## 【 0 0 3 2 】

図 1 ( a ) および ( b ) に、本発明の一実施形態のはんだ被覆ボール 5 0 の断面図を示す。

## 【 0 0 3 3 】

図 1 ( a ) に示すはんだ被覆ボール 5 0 は、コア 2 と、S n と A g との合金から形成されたはんだ層 4 とを備えている。図 1 ( b ) に示すはんだ被覆ボール 5 0 は、コア 2 と、はんだ層 4 とを備え、はんだ層 4 は、S n と A g との合金から形成されたはんだ層 6（第 1 のはんだ層）と、A g から形成された層 8（第 2 のはんだ層）とで構成されている。第 2 のはんだ層 8 は、第 1 のはんだ層 6 を包囲するように設けられている。

## 【 0 0 3 4 】

図 1 ( b ) に示すように、はんだ層 4 を多層構造にする場合であっても、実質的に、図 1 ( a ) に示す S n と A g との合金ではんだ層 4 を構成した場合と同様のはんだを、少なくとも接合状態において実現することができる。なお、はんだ

層 4 を多層構造にする場合、はんだ層 4 を構成する各層の厚さを制御することにより、はんだ層 4 の組成を制御できる。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明のはんだ被覆ボールが備えるはんだ層は、少なくとも S n と A g との合金から形成されたはんだ層を含んでいれば、図 1 ( a ) に示すように単層で形成されていてもよいし、図 1 ( b ) に示すように多層で形成されていてもよい。

#### 【 0 0 3 6 】

はんだ被覆ボール 5 0 は、はんだ層 4 に含まれる水分量が上記のように十分低く制御されているので、はんだ層 4 を加熱溶融した際にボイドが形成されるのを十分抑制できる。後の実施例で説明するが、はんだ層 4 に含まれる水分量が上記の値以下に制御されている場合、はんだ被覆ボール 5 0 の接合強度の低下および位置ずれなどの不具合を十分に抑制できることが実験的に確認された。

#### 【 0 0 3 7 】

本明細書において水分量とは、昇温脱離ガス分析装置 ( T D S : T h e r m a l   D e s o r p t i o n   S p e c t r o m e t e r ( E M D - W A 1 0 0 S 電子科学 (株) 製 ) ) を用いて以下に説明する方法で測定したものをいう。はんだ被覆ボールを  $2 \times 10^{-6}$  P a 以下に排気した雰囲気下に配置し、  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  の速さで室温から  $600^{\circ}\text{C}$  まで昇温する。この間に発生するガスの質量を成分毎に四重極質量分析装置で測定する。質量数が 1 8 のガス成分を水として、その総量を求め、標準状態の体積に換算する。これをはんだ層 4 の質量で割ったものを水分量 ( $\mu\text{l}/\text{g}$ ) とする。なお、はんだ層 4 の質量は、はんだ被覆ボール 5 0 の質量から、コア 2 の質量を引き算して求めた。このはんだ層 4 の質量は、1 0 0 個オーダーのサンプルの平均値である。1 0 0 個オーダーのはんだ被覆ボール 5 0 およびコア 2 の質量は、それぞれ、精密天秤を用いて測定されている。

#### 【 0 0 3 8 】

次に、図 1 ( a ) に示したはんだ被覆ボール 5 0 の製造方法を説明する。

#### 【 0 0 3 9 】

まず、ボール状のコア 2 を用意する。

#### 【 0 0 4 0 】

次に、コア2を包囲するように、SnとAgとの合金からなるはんだ層4を電解めっき法を用いて形成する。めっき液には、トリス（3-ヒドロキシプロピル）フォスフィン10～25 g/l、有機スルホン酸Sn15～25 g/l、有機スルホン酸Agを0.3～1.5 g/l、有機スルホン酸50～100 g/lおよびアンモニアを含む溶液を用いる。アンモニアは溶液のPHを調整するために添加されている。PHは3.5～5.0に調整されていることが好ましい。有機スルホン酸Sn、有機スルホン酸Ag、および有機スルホン酸としては、それぞれ、後述の実施例で説明されているメタンスルホン酸Sn、メタンスルホン酸Agおよびメタンスルホン酸が好適に使用される。また、上記めっき液は、チオ尿素3～12 g/lをさらに含んでいることがより好ましい。なお、このめっき液の詳細は、特開2000-34593号公報に説明されている。

#### 【0041】

上記のめっき液を用いて、Ag質量百分率が2.5%以下の範囲になるように、はんだ層4を形成する。なお、電解めっきは、電流密度を0.1～0.6 A/dm<sup>2</sup>とし、めっき液の温度20～30℃に制御して行うことが好ましい。

#### 【0042】

以上説明した方法により、はんだ層4に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で100 μl/g以下であるように制御されたはんだ被覆ボール50が作製される。上述した所定のめっき液を用いて電解めっきを行うことにより、特別な処理を別途行うことなく、はんだ層4に含まれる水分量を十分低くすることができる。

#### 【0043】

はんだ層4のAg質量百分率を、2.5%を超えるように設定したい場合には、図1（b）に示したように、はんだ層4を多層構造にすればよい。はんだ層4のAg質量百分率が2.5%よりも大きい場合、はんだ層4を溶融したときに結晶構造がより微細化される。従って、はんだ被覆ボール50の接合強度を高くすることができる。

#### 【0044】

はんだ層が多層構造であるはんだ被覆ボール50は、上述の製造方法と同様の

方法で第1のはんだ層6を形成した後、A gを含む第2のはんだ層8を形成することによって作製される。はんだ層4を多層構造にする場合、第1のはんだ層6のA g質量百分率を0.5%以上にすることが好ましい。第1のはんだ層6のA g質量百分率を0.5%以上にすれば、第1のはんだ層6の表面粗さを十分小さくすることができるので、第2のはんだ層8との密着性を高くすることができる。A gからなる第2のはんだ層8は、例えば電解めっき法、蒸着法、またはコロイド法によって形成される。

#### 【0045】

電解めっき法で第2のはんだ層8を形成する場合、第2のはんだ層8の厚さを0.5  $\mu\text{m}$ 以下に設定する。上述したように、電解めっき法で形成されたはんだ層に水分がトラップされる理由は、主として、A g成分にあると考えられるため、A g層の厚さを十分小さくすることによって、はんだ層にトラップされる水分量を少なくすることができるからである。

#### 【0046】

第2のはんだ層8を電解めっき法以外の方法で形成する場合、必ずしも厚さを0.5  $\mu\text{m}$ 以下に設定する必要はないが、厚さを上記の値以下とすれば、熔融時にはんだ層が均一組成になりやすいので異常粒の形成を抑制できる。

#### 【0047】

以上説明した方法により、はんだ層4のA g質量百分率が2.5%を上回り、かつ、はんだ層4に含まれる水分量が、標準状態の水蒸気量で100  $\mu\text{l/g}$ 以下であるように制御されたはんだ被覆ボール50が作製される。

#### 【0048】

なお、第1のはんだ層6および第2のはんだ層8の厚さは、目的とするはんだの組成比に基づいて決定される。また、図1(b)に示したはんだ被覆ボール50は、第1のはんだ層6がA g層であり、第2のはんだ層8がS nとA gとの合金層であってもよいが、耐酸化性に優れた方を外側（第2のはんだ層8）に形成することが好ましい。すなわち、S nとA gとの合金層は様々な組成粒が混在しているので、S nとA gとの合金層を第2のはんだ層8とした場合、はんだ被覆ボールを大気中に長い時間放置すると、表面の酸化が進行しやすく、腐食による

変形や、はんだ接合時の濡れ性が低下し、接合強度が低下してしまう。従って、第1のはんだ層6をSnとAgとの合金層とし、第2のはんだ層8をAg層をとする方が好ましい。

#### 【0049】

また、はんだ層4におけるAgの質量百分率は、3.0%以上4.0%以下であることが好ましい。はんだ層4に含まれるAgの質量百分率が約3.5%であれば、加熱によってSn-Agの二元共晶反応が起こり、単一の融点（約221℃）が得られるからである。後で説明するように、はんだ層の成分を共晶組成に設定すると、接合強度を十分に高くすることができるなど、様々な利点が得られる。また、Agの質量百分率が4.0%を超えると、加熱によって数十μmの粗大なAg<sub>3</sub>Sn板状初晶（または針状初晶）が晶出し、はんだ層に亀裂などを生じさせる原因になるので、Agの質量百分率は4.0%以下が好ましい（「鉛フリーはんだ付け技術 環境調和型実装の切り札」菅沼克昭著、工業調査会出版、（2001年1月20日）参照）。

#### 【0050】

コア2は、例えばCuで形成される。コア2をCuで形成した場合、加熱時にコア2からはんだ層4にCuが拡散し、このCuと、はんだ層4に含まれているSnおよびAgとが、はんだを構成する材料となる。すなわちSn-Ag-Cu系のはんだが得られる。

#### 【0051】

コア2をCuで形成する場合、はんだ層4に含まれるAgの質量百分率を2.0%以上4.0%以下、より好ましくは、約3.5%に設定することが望ましい。はんだ層4に含まれるAgの質量百分率が上記の値であれば、加熱によってSn-Ag-Cuの三元共晶反応が起こり、単一の融点（約216℃）が得られるからである。また、この融点（約216℃）は、Sn-Agの二元共晶の融点（約221℃）よりも低い。融点は、昇温速度2℃/分で測定したDTA曲線のオンセット温度（溶融開始温度）とした。

#### 【0052】

なお、はんだ層の成分を共晶組成に設定すると、様々な利点が得られる。例え

ば、はんだ層を熔融状態にした場合に流動性が高く、作業性に優れる。また、固化したはんだの組成および組織の均一性が高いので、機械的な強度が高く、せん断強さ、引っ張り強さおよび耐衝撃性が高い。従って、共晶組成を有するはんだ層を用いることが好ましい。

#### 【 0 0 5 3 】

コア 2 の材料は Cu に限られない。コア 2 は例えば Al などの金属で形成してもよいし、樹脂で形成してもよい。コア 2 を樹脂で形成する場合には、コア 2 の表面に Ni などの金属層を例えば無電解めっき法で形成し、その上にはんだ層 4 を例えば電解めっき法で形成することが好ましい。

#### 【 0 0 5 4 】

コア 2 の直径は、典型的には、0.05 mm 以上 1 mm 以下の範囲にある。コア 2 のサイズが上記の範囲にある場合、接合時の強度を十分高くすることができる。また、十分高い密度で基板等に接合することができる。Sn と Ag との合金で形成されたはんだ層 4 または 6 の厚さは、典型的には、3  $\mu$ m 以上 50  $\mu$ m 以下である。

#### 【 0 0 5 5 】

はんだ被覆ボール 50 は、BGA や CSP (Chip size package) などの入出力端子に用いられる。図 2 に、はんだ被覆ボール 50 を備える BGA の一例を示す。図 2 (a) および (b) は、それぞれ、BGA 70 の斜視図および断面図である。図 2 (a) および (b) に示すように、BGA 70 は、インターポーザ 62 と、インターポーザ 62 の一方の面に搭載された半導体チップ 64 と、他方の面に接合された複数のはんだ被覆ボール 50 とを備えている。はんだ被覆ボール 50 は、図 2 (a) に示すように、インターポーザ 62 の面に格子状に配列されている。半導体チップ 64 は、樹脂 66 によって封止されている。半導体チップ 64 は、金属ワイヤ 68 およびインターポーザ 62 内に形成された配線 69 を介して、はんだ被覆ボール 50 と電氣的に接続されている。

#### 【 0 0 5 6 】

上述したように本発明のはんだ被覆ボール 50 は、加熱熔融した際にボイドが形成されるのが十分抑制されるので、インターポーザ 62 にはんだ被覆ボール 5

0を固定する際の接続不良や、位置ずれを抑制できるため、BGAの信頼性を高くすることができる。

#### 【0057】

以下、少なくとも半導体チップを含む素子または装置において、はんだ被覆ボールが使用され得る接続構造を総称して半導体接続構造と呼ぶ。この半導体接続構造は、以下に説明する方法で形成される。

#### 【0058】

まず図3(a)に示すように、はんだ被覆ボール50と、このはんだ被覆ボール50を接合する所望の基板20とを用意する。基板20は、例えば、BGA(図2)やCSPのインターポーザであり、基板20の主面には、導電材料で形成されたパッド18が設けられている。パッド18は例えば、Cu層12と、Niめっき層14と、Auめっき層16との積層体で構成される。次に、はんだ被覆ボール50をパッド18上に配置した状態で、はんだ被覆ボール50を加熱することによって、図3(b)に示すようにはんだ層4を溶融させる。溶融状態にあるはんだ層を図3(b)では4Aで示す。次に、この溶融状態にあるはんだ層4Aを冷却して固化させて、パッド18に接合する。以上により、半導体接続構造が形成される。

#### 【0059】

この半導体接続構造では、基板20に対するはんだ被覆ボール50の接合強度が高く、また、位置ずれなどの不具合が生じにくい。従って、信頼性の高い半導体接続構造が提供される。

#### 【0060】

以下、実施例を説明する。

#### 【0061】

(実施例1)

実施例1のはんだ被覆ボール50は、はんだ層4が、単一のSnとAgとの合金層で構成されている。以下、実施例1のはんだ被覆ボール50の製造方法を説明する。

#### 【0062】

まず、直径0.85mmの球状の銅コア2を用意する。また、トリス（3-ヒドロキシプロピル）フォスフィンを15g/l、メタンスルホン酸Sn（Snとして24g/l）、メタンスルホン酸Ag（Agとして0.7g/l）、メタンスルホン酸を60g/l、およびチオ尿素5g/lを含む溶液を用意し、アンモニア塩を添加して、PH4.0に調整されためっき液を用意する。

#### 【0063】

上記めっき液を用い、Snを陽極電極として電流密度0.30A/dm<sup>2</sup>、浴温30℃でめっきを行い、SnとAgとの合金めっき層（厚さ35μm）4を銅コア2の表面に形成する。上記電解めっき工程は、バレル容器の中で処理される。

#### 【0064】

以上の方法により、実施例1のはんだ被覆ボール（はんだ層4のAgの質量百分率が1.8%）が作製された。

#### 【0065】

（実施例2）

実施例2のはんだ被覆ボール50も実施例1と同様に、はんだ層4が、単一のSnとAgとの合金層で構成されている。以下、実施例2のはんだ被覆ボール50の製造方法を説明する。

#### 【0066】

まず、直径0.60mmの球状の銅コア2を用意する。また、トリス（3-ヒドロキシプロピル）フォスフィンを20g/l、メタンスルホン酸Sn（Snとして24g/l）、メタンスルホン酸Ag（Agとして0.95g/l）、メタンスルホン酸を70g/l、およびチオ尿素5g/lを含む溶液を用意し、アンモニア塩を添加して、PH4.0に調整されためっき液を用意する。

#### 【0067】

上記めっき液を用い、Snを陽極電極として電流密度0.30A/dm<sup>2</sup>、浴温20℃でめっきし、SnとAgとの合金めっき層（厚さ20μm）4を銅コア2の表面に形成する。上記電解めっき工程は、バレル容器の中で処理される。

#### 【0068】



以上の方法により、実施例 2 のはんだ被覆ボール（A g の質量百分率 2 . 4 %）が作製された。

#### 【0069】

（実施例 3）

実施例 3 のはんだ被覆ボール 5 0 は、はんだ層 4 が、S n と A g との合金層 6 と、A g 層 8 との 2 層で構成されている。以下、実施例 3 のはんだ被覆ボール 5 0 の製造方法を説明する。

#### 【0070】

まず、直径 0 . 5 0 mm の球状の銅コア 2 を用意する。また、トリス（3-ヒドロキシプロピル）フォスフィン を 1 3 g / l、メタンスルホン酸 S n（S n として 2 4 g / l）、メタンスルホン酸 A g（A g として 0 . 4 g / l）、およびメタンスルホン酸を 5 0 g / l を含む溶液を用意し、アンモニアを添加して、P H 4 . 0 に調整されためっき液を用意する。

#### 【0071】

上記めっき液を用い、S n を陽極電極として電流密度 0 . 3 0 A / d m 2、浴温 3 0 ℃でめっきし、S n と A g との合金層（厚さ 1 0 μ m）6 を銅コア 2 の表面に形成する。合金層 6 における A g の質量百分率は 1 . 0 % である。

#### 【0072】

次に、ヨウ化銀めっき浴を用いて電解めっき法により、上記合金層 6 の上に A g 層（厚さ 0 . 1 7 μ m）8 を形成する。電解めっき工程は、バレル容器の中で処理される。

#### 【0073】

以上の方法により、実施例 3 のはんだ被覆ボールが作製された。このはんだ被覆ボールのはんだ層 4 は、S n と A g との合金層 6 と A g 層 8 とで構成され、はんだ層 4 における A g の質量百分率は 3 . 5 % である。

#### 【0074】

比較のために、以下に説明する比較例 1 ～ 3 のはんだ被覆ボールを作製した。

#### 【0075】

（比較例 1）

比較例 1 のはんだ被覆ボールは、以下のめっき液を用いて電解めっきを行うことにおいて実施例 1 と異なる。比較例 1 で用いためっき液は、メタンスルホン酸 Sn (Sn として 20 g/l)、メタンスルホン酸 Ag (Ag として 0.3 g/l)、およびメタンスルホン酸 (100 g/l) を含み、PH が 1.0 未満に調整されている。

【0076】

上記めっき液を用い、浴温を 25℃とする以外は実施例 1 と同様の条件でめっきし、Sn と Ag との合金めっき層 (厚さ 35 μm) を銅コアの表面に形成する。以上の方法により、比較例 1 のはんだ被覆ボール (Ag の質量百分率 1.8%) が作製された。

【0077】

(比較例 2)

比較例 2 のはんだ被覆ボールは、以下のめっき液を用いて電解めっきを行うことにおいて実施例 2 と異なる。比較例 2 で用いためっき液は、硫酸 Sn (Sn として 17 g/l)、硫酸 Ag (Ag として 0.4 g/l)、およびヨウ化カリウム (200 g/l) を含み、PH が 9.0 に調整されている。

【0078】

上記めっき液を用い、浴温を 25℃とする以外は実施例 2 と同様の条件でめっきし、Sn と Ag との合金めっき層 (厚さ 20 μm) を銅コアの表面に形成する。以上の方法により、比較例 2 のはんだ被覆ボール (Ag の質量百分率 2.4%) が作製された。

【0079】

(比較例 3)

比較例 3 のはんだ被覆ボールは、Sn と Ag との合金めっき用に以下のめっき液を用いることにおいて実施例 3 と異なる。比較例 3 で用いためっき液は、メタンスルホン酸 Sn (Sn として 18 g/l)、メタンスルホン酸 Ag (Ag として 0.2 g/l)、およびメタンスルホン酸 (100 g/l) を含み、PH が 1.0 未満に調整されている。

【0080】

上記めっき液を用い、浴温を25℃とする以外は実施例3と同様の条件でめっきし、SnとAgとの合金めっき層（厚さ10 $\mu$ m）を銅コアの表面に形成する。合金めっき層におけるAgの質量百分率は1.0%である。

#### 【0081】

さらに、実施例3と同様のヨウ化銀めっき浴を用いて、上記合金めっき層の上にAg層（厚さ0.17 $\mu$ m）を形成する。

#### 【0082】

以上の方法により、比較例3のはんだ被覆ボールが作製された。このはんだ被覆ボールのはんだ層は、SnとAgとの合金めっき層とAg層とで構成され、はんだ層におけるAgの質量百分率は3.5%である。

#### 【0083】

（評価）

実施例および比較例のはんだ被覆ボールを評価するために、それぞれのはんだ被覆ボールに含まれる水分量を測定した。また、それぞれのはんだ被覆ボールを加熱溶融し、発生したボイドの数および最大直径を測定した。さらに、接合実験を行った。

#### 【0084】

ボイドの最大直径およびボイド数は、以下のようにして測定した。まず図4（a）に示すように、主面にフラックス32が配置されたCu基板30の上に、はんだ被覆ボールを配置した。次に、図4（b）に示すように、250℃で10秒間加熱することにより、はんだ層4を溶融させた（溶融はんだ4A）。次に、図4（c）に示すように、はんだ被覆ボールのCuコア部分を除去した。Cuコアが除去された破面を上部から写真撮影すると共に、この破面に形成されたボイドの数および最大直径を測定した。ボイド数の測定には、直径10 $\mu$ m以上のボイドを対象とした。

#### 【0085】

接合実験は、以下のようにして行った。100個のはんだ被覆ボールを図4（a）に示すようにCu基板30の上に配置した。次に図4（b）に示すように、はんだ層4を加熱溶融させた後、冷却して固化し、基板30に接合させた。なお

、加熱溶融は、上述したはんだ被覆ボールを配置した基板 3 0 を、内部が 2 5 0 ℃、かつ、窒素雰囲気中に置換されたオープンに 1 0 秒間静置することによって行った。その後オープンから取り出して、室温まで放冷した。

#### 【0086】

上記の方法で得られた 1 0 0 個のはんだ被覆ボールのうち、基板 3 0 から外れた（落下した）ものの数を数えた。

#### 【0087】

（結果）

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 3 の水分量、ボイド数およびボイドの最大直径の測定結果、ならびに、接合実験における落下個数を下記の表 1 に示す。

#### 【0088】

【表 1】

	水分量 ( $\mu\text{l/g}$ )	ボイドの 最大直径 サイズ ( $\mu\text{m}$ )	ボイド数 (個)	落下個数 (個/100 個)
実施例 1	50	—	0	0
実施例 2	70	—	0	0
実施例 3	80	—	0	0
比較例 1	200	80	14	1
比較例 2	200	70	16	1
比較例 3	200	60	12	1

#### 【0089】

表 1 から分かるように、実施例 1 ～ 3 のはんだ被覆ボールはいずれも水分量が 100  $\mu\text{l/g}$  以下であったのに対し、比較例 1 ～ 3 のはんだ被覆ボールはいずれも 200  $\mu\text{l/g}$  であった。

#### 【0090】

表 1 から分かるように、実施例 1 ～ 3 の場合、全くボイドが観察されなかったのに対し、比較例 1 ～ 3 の場合、直径 60 ～ 80  $\mu\text{m}$  のボイドが 12 ～ 16 個/ $\text{mm}^2$  観察された。これにより、水分量が 100  $\mu\text{l/g}$  以下である本実施例のはんだ被覆ボールでは、ボイドの発生が効果的に抑制されたことが確認できた。

また、表1から分かるように、実施例1～3の場合、接合不良が全く確認されなかったのに対して、比較例1～3の場合では接合不良が確認された。これにより、本実施例のはんだ被覆ボールでは、より確実に接合可能であることが分かった。

#### 【0091】

##### 【発明の効果】

本発明により、加熱溶融時におけるボイドの発生が抑制されたS<sub>n</sub>-Ag系はんだ層を有するはんだ被覆ボールを簡易な製造方法で作製することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

(a) および (b) は、本発明の一実施形態のはんだ被覆ボールの断面図である。

##### 【図2】

(a) および (b) は、それぞれ、本発明のはんだ被覆ボールを用いたBGAの斜視図および断面図である。

##### 【図3】

(a) および (b) は、本発明の半導体接続構造の形成方法を説明する図である。

##### 【図4】

(a)、(b) および (c) は、ボイドの確認方法を説明する図である。

##### 【符号の説明】

- 2 コア
- 4 はんだ層
- 4A 溶融状態にあるはんだ層
- 6 第1金属層
- 8 第2金属層
- 12 Cu層
- 14 Niめっき層
- 16 Auめっき層

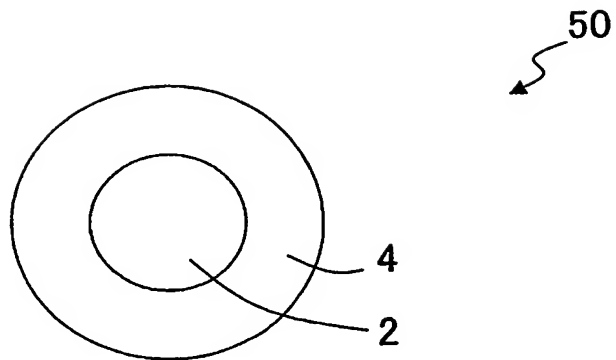
- 1 8 パッド
- 2 0 基板
- 3 0 基板
- 3 2 フラックス
- 5 0 はんだ被覆ボール
- 6 2 インターポーザ
- 6 4 半導体チップ
- 6 6 樹脂
- 6 8 金属ワイヤ
- 7 0 B G A

【書類名】

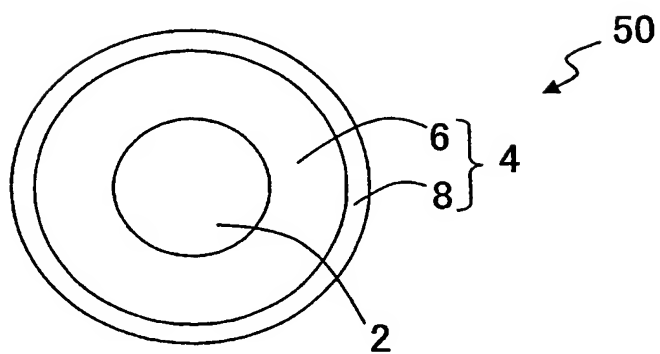
図面

【図1】

(a)

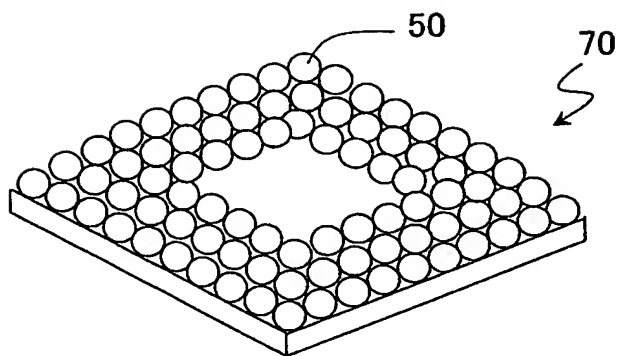


(b)

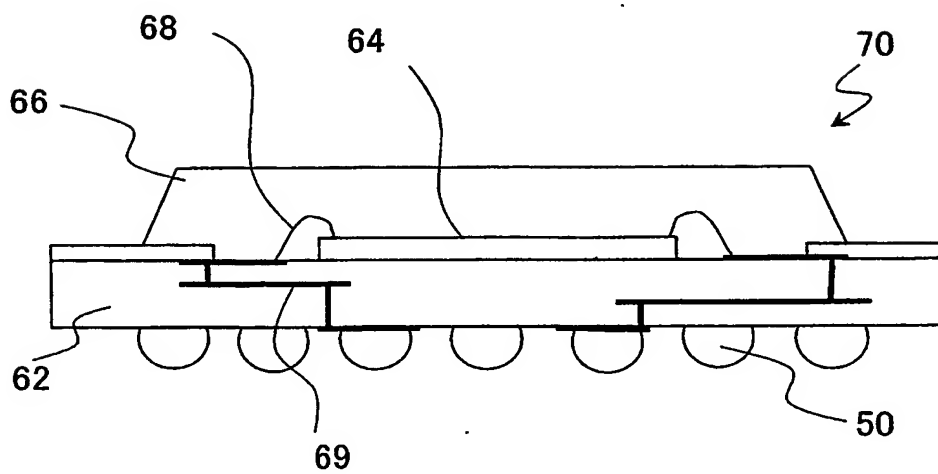


【図 2】

(a)

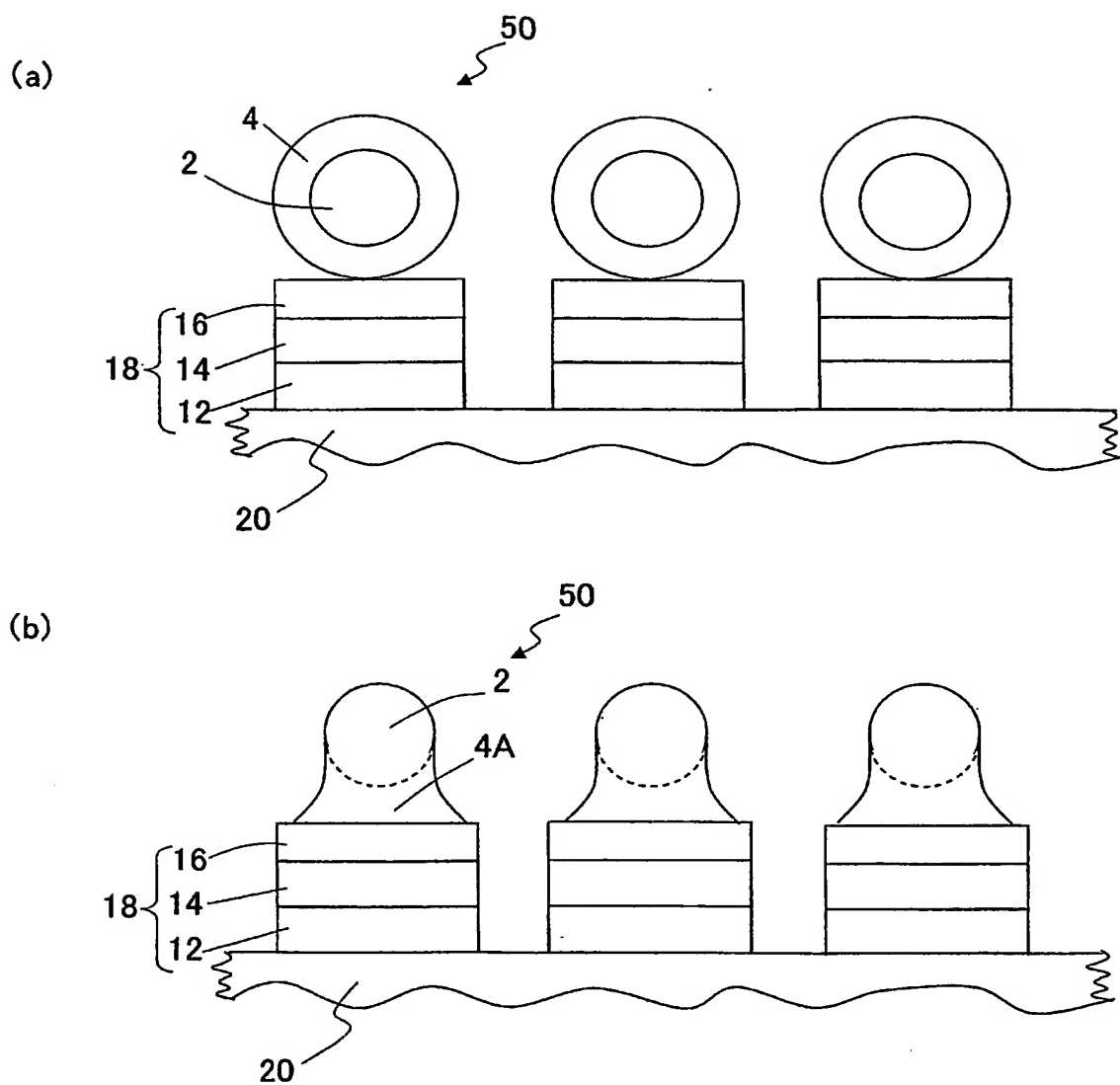


(b)



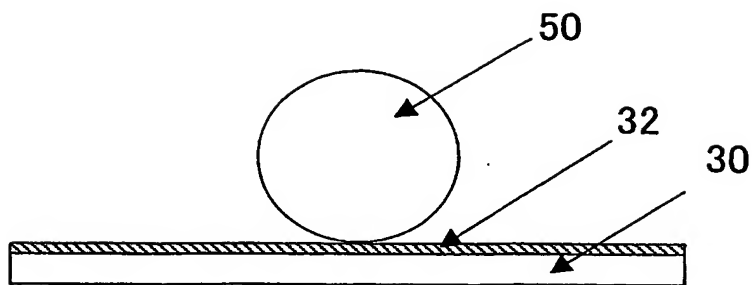


【図 3】



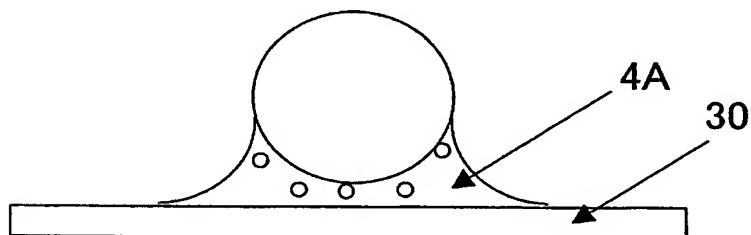
【図 4】

(a)



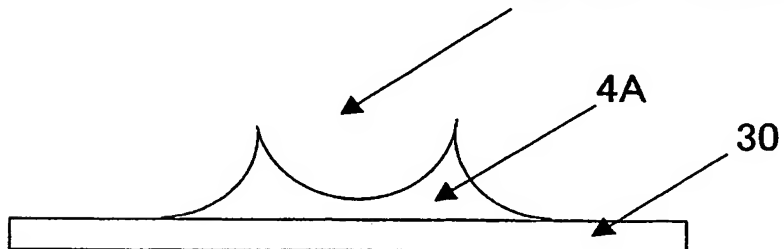
溶触 250°C × 10秒

(b)



破面を上部より観察

(c)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加熱溶融時におけるボイドの発生が抑制された、 $\text{Sn}-\text{Ag}$ 系はんだ層を有するはんだ被覆ボール、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のはんだ被覆ボール50の製造方法は、ボール状のコア2を用意する工程と、コア2を包囲するように $\text{Sn}$ および $\text{Ag}$ を含むはんだ層4を形成する工程とを包含し、はんだ層4を形成する工程は、トリス(3-ヒドロキシプロピル)フォスフィン $10\sim 25\text{ g/l}$ 、有機スルホン酸 $\text{Sn}$ を $15\sim 25\text{ g/l}$ 、有機スルホン酸 $\text{Ag}$ を $0.3\sim 1.5\text{ g/l}$ 、有機スルホン酸を $50\sim 100\text{ g/l}$ 、およびアンモニアを含むめっき液を用いて電解めっき法により、 $\text{Sn}$ と $\text{Ag}$ との合金を含む第1のはんだ層を形成する工程を含み、第1のはんだ層の $\text{Ag}$ の質量百分率が $0.5\%$ 以上 $2.5\%$ 以下である。

【選択図】 図1

特願 2002-291187

出願人履歴情報

識別番号

[000183417]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名

住友特殊金属株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**